

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 629 854 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94250145.3

(61) Int. Cl.⁵: **G01N 27/49**

(22) Anmeldetag: 08.06.94

(30) Priorität: 14.06.93 DE 4319573

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**
Mannesmannufer 2
D-40213 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **Braden, Christoph, Dr. Dipl.-Phys.**
Zülpicher Strasse 265
D-50937 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
D-14199 Berlin (DE)

(54) **Elektrochemischer Gasdetektor.**

(57) Der Gasdetektor besteht im wesentlichen aus einem elektrochemischen Sensor mit einer Eintrittsblende 2, durch die das Meßgas an die Sensoroberfläche 9 diffundiert und dort ein mit der Gaskonzentration korreliertes elektrisches Meßsignal erzeugt. Die Eintrittsblende 2 wird aus einer auf einem Trägergerüst 11 aufgebrachten Keramikmembran mit einer Dicke von 0,1 μm bis 20 μm und mindestens einer Durchtrittsöffnung 12 von 0,1 μm bis 200 μm Durchmesser gebildet. Diese Keramikmembran 10 ist gegenüber einer wesentlich größeren Öffnung 13 im Trägergerüst 11 angeordnet. Die Dicke der Keramikmembran beträgt 0,1 μm bis 10 μm .

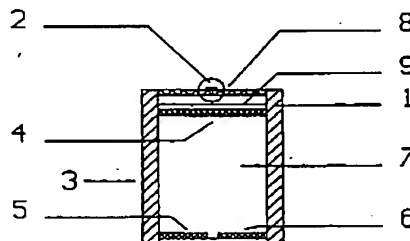


Fig. 1

EP 0 629 854 A2

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft einen Gasdetektor, der aus einem Meßkopf mit einem elektrochemischen Sensor und einer Eintrittsblende besteht.

Elektrochemische Gassensoren werden zur Messung von Gasspuren hauptsächlich von toxischen Gasen eingesetzt. Der Meßeffect beruht darauf daß die durch die Eintrittsblende eintretenden und auf die Sensoroberfläche auftreffenden Meßgasmoleküle durch die Diffusionsschicht einer Gasdiffusionselektrode diffundieren und aufgrund einer elektrochemischen Reaktion an der Katalysatorschicht der Gasdiffusionselektrode ionisiert und abtransportiert werden. Die gebildeten Ionen wandern durch den Elektrolyt zur Gegenelektrode und erzeugen in einem äußeren Schließungskreis ein Stromsignal, das nach Verstärkung angezeigt wird und gegebenenfalls (bei Überschreitung einer vorgegebenen Grenzkonzentration) für eine Alarmfunktion ausgenutzt wird. Zwischen der Gaskonzentration und dem elektrochemischen Strom besteht nur dann ein linearer Zusammenhang, wenn alle eintreffenden Moleküle abtransportiert werden, d.h. wenn die Gaskonzentration an der umsetzenden Elektrode Null ist. In diesem Fall wird der sogenannte Diffusionsgrenzstrom erreicht. Bei hohen Gaskonzentrationen oder bei sehr kleinen Sensoroberflächen (z.B. bei einer Miniatur-Gasmeßzelle) kann der Fall eintreten, daß die elektrochemische Aktivität der Sensorelektrode (Arbeitselektrode) nicht mehr ausreicht, um die gesamte an der Sensoroberfläche eintreffende Gasmenge umzusetzen. In solchen Fällen muß der einfallende Meßgasstrom durch eine Lochblende (Eintrittsblende) reduziert bzw. gedrosselt werden, um eine vollständige elektrochemische Gasumsetzung zu gewährleisten und sicherzustellen daß der Sensor im Bereich des Diffusionsgrenzstromes arbeitet. Mit der Eintrittsblende kann auch der Meßbereich des Gasdetektors festgelegt werden. Gemäß EP-A-16423 sind z.B. auswechselbare Blendenköpfe mit abgestuften Öffnungsquerschnitten vorgesehen, um verschiedene Meßbereiche einzustellen. Eine weitere Möglichkeit den Gasstrom zu reduzieren besteht darin, daß die Sensoroberfläche durch eine geschlossenporige Diffusionsfolie abgedeckt wird. Damit kann zwar eine hinreichend große Reduzierung des Gasstromes erreicht werden; man handelt sich aber dadurch den Nachteil einer starken Temperaturabhängigkeit ein, da die Diffusionskonstante für die Gasdiffusion durch die Folie hindurch stark temperaturabhängig ist. Ferner kann die Gasstromreduzierung auch mit Hilfe eines porösen Keramikkörpers erfolgen. Ein vorgeschalteter Keramikkörper mit Mikroporen führt zwar zu einer ausreichend großen Gasstromreduzierung bei hinreichend kleinem Temperaturkoeffizienten, hat aber den Nachteil, daß die Porosität des Keramikkörpers in der Regel festliegt, so daß andere Meßbereiche schwer

zu realisieren sind und die Reproduzierbarkeit in Frage gestellt ist (siehe z.B. US 48 10 352).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektrochemischen Gassensor in Verbindung mit einer Eintrittsblende zu schaffen, die sich fertigungstechnisch günstig in großen Stückzahlen mit hoher Reproduzierbarkeit herstellen läßt und einen niedrigen Temperaturkoeffizient aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Eintrittsblende aus einer auf einer Trägerschicht aufgetragenen Keramikmembran mit einer Dicke von 0,1 µm bis 20 µm und mindestens einer Öffnung von 0,1 µm bis 200 µm besteht, die gegenüber einer wesentlich größeren Öffnung in der Trägerschicht angeordnet ist. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Keramikmembran 0,1 µm bis 10 µm.

Vorteilhaft bildet die Keramikmembran mit der Trägerschicht eine festhaftende Verbundstruktur. Eine solche Verbundstruktur erhält man z.B. dadurch, daß man die Keramikmembran durch chemische Umwandlung oder Reaktion auf der Oberfläche der Trägerschicht aufwachsen läßt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Trägerschicht aus einem Silizium-Wafer. Die Keramikmembran kann dann vorteilhaft aus Siliziumnitrit, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Wolframoxid oder Titandioxid bestehen.

Der erfindungsgemäße Gasdetektor mit den neuen Mikrokeramikblenden ist in besonderem Maße zur Messung von Sauerstoff in der Umgebungsluft geeignet, da der hier übliche Meßbereich von typisch 16 bis 26 % eine sehr starke Reduzierung des Gasstromes zum Sensor erfordert.

Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erzielt

- zur Herstellung der neuartigen Keramikblenden können die aus der Halbleitertechnik bekannten Mikrostrukturierungstechnologien benutzt werden. Auf diese Weise können die sehr dünnen Keramikmembranen mit ausgesprochen feinen Blendenöffnungen im Verbund mit einem Trägergerüst mit hoher Reproduzierbarkeit und kostengünstig in großen Stückzahlen hergestellt werden. Durch die Verbundstruktur wird auch die mechanische Stabilität der feinen Keramikmembran sichergestellt.
- Die neuen Mikrokeramikblenden haben einen sehr geringen Temperaturkoeffizient, so daß der Reduzierungsfaktor für das Meßgas und damit der Meßbereich über einen großen Temperaturbereich konstant ist. Darüber hinaus besitzen die Mikrokeramikblenden eine sehr gute chemische Resistenz gegenüber aggressiven Umwelteinflüssen, so daß eine hohe Langzeitstabilität erreicht wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Es zeigen

Fig. 1 schematisch den Aufbau des elektrochemischen Gasdetektors und

Fig. 2 einen vergrößerten Ausschnitt im Bereich der Eintrittsblende.

Der Gasdetektor gemäß Fig. 1 besteht aus einem Gehäuse 1 mit einer Eintrittsblende 2 und einem elektrochemischen Dreielektrodensensor 3. Der Dreielektrodensensor weist auf der einen Seite eine Arbeitselektrode 4 und auf der gegenüberliegenden Seite eine Gegenelektrode 5 und Bezugselektrode 6 auf. Zwischen der Arbeitselektrode 4 und den Elektroden 5 und 6 befindet sich der Meßzellenelektrolyt 7. Das zu untersuchende Meßgas diffundiert durch die in einer Adapterplatte 8 untergebrachte Eintrittsblende 2 hindurch und erreicht dann die Sensoroberfläche 9.

Fig. 2 zeigt die Eintrittsblende 2 im Detail. Die auf der Adapterplatte 8 angeordnete Einzelblende besteht aus einer 10 µm dicken, perforierten Keramikmembran aus Aluminiumoxid, die auf ein Siliziumträgergerüst 11 aufgebracht ist. Die Keramikmembran 10 überdeckt eine wesentlich größere Öffnung 13 im Siliziumträgergerüst 11. Durchmesser und Form der Öffnung 13 sind unkritisch solange nur die Bedingung erfüllt ist, daß der Durchmesser der Öffnung 13 sehr viel größer ist als der Durchmesser der Blendenöffnung 12. Die Öffnung 13 steht mit einem durch die Adapterplatte 8 hindurchgehenden Eintrittskanal 14 in Verbindung, dessen Durchmesser ebenfalls sehr viel größer ist als der Durchmesser der Blendenöffnung 12. Das Meßgas diffundiert also nacheinander durch die Blendenöffnung 12, die Öffnung 13 und den anschließenden Eintrittskanal 14, wobei der die Empfindlichkeit und den Meßbereich bestimmende Eintrittsquerschnitt (Reduzierung des Gasstromes) einzig und allein durch die Blendenöffnung 12 festgelegt wird.

Bei der Herstellung der Eintrittsblende 2 wird in einem ersten Schritt die Keramikmembran 12 durch Oxidation einer auf einem Silizium-Wafer aufgedampften Aluminiumschicht hergestellt. Auf diese Weise bildet die Keramikmembran mit ihrer Trägerschicht bzw. mit dem Siliziumträgergerüst 11 eine festhaftende Verbundstruktur. Dann werden in zwei Schritten mit Hilfe einer aus der Halbleitertechnologie bekannten photolithographischen Ätztechnik die Öffnung 12 in der Keramikmembran 10 und die Öffnung 13 im Silizium-Wafer eingeätzt. Anstelle einer Blendenöffnung 12 können selbstverständlich auch mehrere Eintrittsöffnungen vorgesehen werden. Die Abmessungen des Siliziumträgergerüsts 11 liegen typischerweise in einem Bereich von 0,5 x 0,5 mm² bis 3 x 3 mm², so daß aus einem Standard Silizium-Wafer bis über 15000

Blendenöffnungen hergestellt werden können.

Wie in Fig. 2 gezeigt, wird eine Blendeneinheit 10, 11, 12, 13 jeweils auf eine Adapterplatte 8 aufgeklebt. Die Adapterplatte 8 mit der Bohrung 14 (Eintrittskanal) kann aus Kunststoff bestehen. Das so montierte Bauteil wird anschließend in das Gehäuse 1 des Gasdetektors eingesetzt (siehe Fig. 1).

10 Patentansprüche

1. Gasdetektor bestehend aus einem Meßkopf mit einem elektrochemischen Sensor und einer Eintrittsblende (2), durch die das Meßgas an die Sensor-Oberfläche (9) diffundiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittsblende (2) aus einer auf einem Trägergerüst (11) aufgetragenen Keramikmembran (10) mit einer Dicke von 0,1 µm bis 20 µm und mindestens einer Öffnung (12) von 0,1 µm bis 200 µm besteht, die gegenüber einer wesentlich größeren Öffnung (13) im Trägergerüst (11) angeordnet ist.
2. Gasdetektor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Keramikmembran (10) 0,1 µm bis 10 µm beträgt.
3. Gasdetektor nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikmembran (10) mit dem Trägergerüst (11) eine festhaftende Verbundstruktur bildet.
4. Gasdetektor nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergerüst (11) aus einem Silizium-Wafer hergestellt ist.
5. Gasdetektor nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikmembran (10) aus Si₃N₄, Al₂O₃, SiO₂, WO₂ oder TiO₂ besteht.
6. Verwendung des Gasdetektors nach Anspruch 1 bis 5 zur Messung von Sauerstoff.

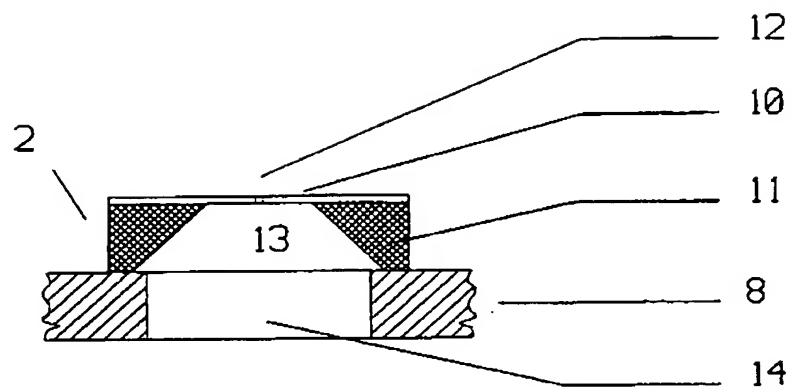


Fig. 2

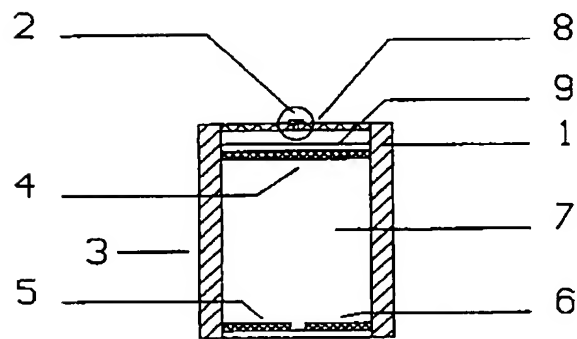


Fig. 1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 629 854 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
07.02.1996 Patentblatt 1996/06

(51) Int. Cl.⁶: **G01N 27/49, G01N 33/00**

(43) Veröffentlichungstag A2:
21.12.1994 Patentblatt 1994/51

(21) Anmeldenummer: **94250145.3**

(22) Anmeldetag: **08.06.1994**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(72) Erfinder: **Braden, Christoph, Dr. Dipl.-Phys.**
D-50937 Köln (DE)

(30) Priorität: **14.06.1993 DE 4319573**

(74) Vertreter: **Melssner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**
D-14199 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**
D-40213 Düsseldorf (DE)

(54) **Elektrochemischer Gasdetektor**

(57) Der Gasdetektor besteht im wesentlichen aus einem elektrochemischen Sensor mit einer Eintrittsblende (2), durch die das Meßgas an die Sensoroberfläche (9) diffundiert und dort ein mit der Gaskonzentration korreliertes elektrisches Meßsignal erzeugt. Die Eintrittsblende (2) wird aus einer auf einem Trägergerüst (11) aufgetragenen Keramikmembran mit einer Dicke

von 0,1 µm bis 20 µm und mindestens einer Durchtrittsöffnung (12) von 0,1 µm bis 200 µm Durchmesser gebildet. Diese Keramikmembran (10) ist gegenüber einer wesentlich größeren Öffnung (13) im Trägergerüst (11) angeordnet. Die Dicke der Keramikmembran beträgt 0,1 µm bis 10 µm.

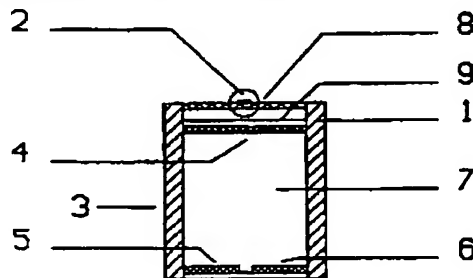


Fig. 1

EP 0 629 854 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 25 0145

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 020 938 (R. BOSCH GMBH) * Ansprüche 1-3; Abbildung 1 * ---	1,6	G01N27/49 G01N33/00
A	EP-A-0 405 435 (DRÄGERWERK AG) * Spalte 4, Zeile 17 - Zeile 25; Abbildung 1 * ---	1	
A	SENSORS AND ACTUATORS B, Bd. b6, Nr. 1/3, Januar 1992 LAUSANNE CH, Seiten 270-273, XP 000276316 J. LIU ET AL. * Abbildung 1 * ---	1	
A,D	EP-A-0 016 423 (BAYER AG) * Zusammenfassung * ---	1	
A	EP-A-0 461 449 (DRÄGERWERK AG) * Zusammenfassung; Abbildung 6 * ---	1	
A	DE-A-37 24 040 (SCHOTT-GERÄTE GMBH) * Zusammenfassung * ---	1,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	DE-A-28 55 012 (R. BOSCH GMBH) * Seite 10, letzter Absatz; Abbildung 1 * -----	1,6	G01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschließendes Datum der Recherche 20.November 1995	Prüfer Brison, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung nicht betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 181 (04/94) (F4/C0)

© EPDOC/EPO

- PN - EP0629854 A 19941221
PD - 1994-12-21
PR - DE19934319573 19930614
OPD - 1993-06-14
TI - Electrochemical gas detector.
AB - The gas detector essentially consists of an electrochemical sensor having an input diaphragm 2 through which the measurement gas diffuses onto the sensor surface 9 and there generates an electrical measurement signal correlated with the gas concentration. The input diaphragm 2 is formed by a ceramic membrane which is applied onto a support frame 11 and has a thickness of 0.1 μm to 20 μm and at least one through opening 12 with a diameter of 0.1 μm to 200 μm . This ceramic membrane 10 is arranged opposite a substantially larger opening 13 in the support frame 11. The thickness of the ceramic membrane is 0.1 μm to 10 μm .
<IMAGE>
IN - BRADEN CHRISTOPH DR DIPL-PHYS (DE)
PA - MANNESMANN AG (DE)
EC - G01N27/49B (N); G01N33/00D2A (N)
IC - G01N27/49
CT - EP0020938 A [A]; EP0405435 A [A]; EP0016423 A [AD];
EP0461449 A [A]; DE3724040 A [A]; DE2855012 A [A];
XP000276316 A [A]
CTNP - [A] SENSORS AND ACTUATORS B, Bd. 16, Nr. 1/3, Januar 1992
LAUSANNE CH, Seiten 270-273, XP 000276316 J. LIU ET AL.
© WPI / DERWENT
TI - Electrochemical gas detector, e.g. for measuring trace content of toxic gases - has measurement head with electrochemical sensor and ceramic membrane forming input aperture, membrane having thickness of 0.1 to 10 microns
PR - DE19934319573 19930614
PN - DE4319573 A1 19941215 DW199504 G01N27/28 004pp
- EP0629854 A2 19941221 DW199504 G01N27/49 Ger 000pp
- EP0629854 A3 19960207 DW199622 G01N27/28 000pp
PA - (MANS) MANNESMANN AG
IC - G01N27/28 ; G01N27/406 ; G01N27/49
IN - BRADEN C

- AB - DE4319573 The gas detector consists of a measurement head with an electrochemical sensor and an input aperture (2), through which the measurement gas diffuses onto the sensor surface (9). The aperture consists of a ceramic membrane mounted on a carrier frame, and of thickness between 0.1 and 20 microns, and with an opening of between 0.1 and 200 microns.
- The opening is arranged opposite a substantially larger opening in the carrier frame. The ceramic membrane is pref. between 0.1 and 10 microns. The membrane and the carrier frame form a solid compound structure.
 - USE/ADVANTAGE - E.g. for measuring trace quantities of toxic gases. Sensor and input aperture are suitable for large scale manufacture with high reproducibility and low temp. coefficient.
 - (Dwg.1/2)
- EPAB - EP-629854 The gas detector consists of a measurement head with an electrochemical sensor and an input aperture (2), through which the measurement gas diffuses onto the sensor surface (9). The aperture consists of a ceramic membrane mounted on a carrier frame, and of thickness between 0.1 and 20 microns, and with an opening of between 0.1 and 200 microns.
- The opening is arranged opposite a substantially larger opening in the carrier frame. The ceramic membrane is pref. between 0.1 and 10 microns. The membrane and the carrier frame form a solid compound structure.
 - USE/ADVANTAGE - E.g. for measuring trace quantities of toxic gases. Sensor and input aperture are suitable for large scale manufacture with high reproducibility and low temp. coefficient.
- OPD - 1993-06-14
- CT - No-SR.Pub;1.Jnl.Ref;DE2855012 cat. A;DE3724040 cat. A;EP0016423 cat. A;EP0020938 cat. A;EP0405435 cat. A;EP0461449 cat. A
- DS - DE ES FR GB IT NL
- AN - 1995-023769 [22]

- AB - DE4319573 The gas detector consists of a measurement head with an electrochemical sensor and an input aperture (2), through which the measurement gas diffuses onto the sensor surface (9). The aperture consists of a ceramic membrane mounted on a carrier frame, and of thickness between 0.1 and 20 microns, and with an opening of between 0.1 and 200 microns.
- The opening is arranged opposite a substantially larger opening in the carrier frame. The ceramic membrane is pref. between 0.1 and 10 microns. The membrane and the carrier frame form a solid compound structure.
 - USE/ADVANTAGE - E.g. for measuring trace quantities of toxic gases. Sensor and input aperture are suitable for large scale manufacture with high reproducibility and low temp. coefficient.
 - (Dwg.1/2)
- EPAB - EP-629854 The gas detector consists of a measurement head with an electrochemical sensor and an input aperture (2), through which the measurement gas diffuses onto the sensor surface (9). The aperture consists of a ceramic membrane mounted on a carrier frame, and of thickness between 0.1 and 20 microns, and with an opening of between 0.1 and 200 microns.
- The opening is arranged opposite a substantially larger opening in the carrier frame. The ceramic membrane is pref. between 0.1 and 10 microns. The membrane and the carrier frame form a solid compound structure.
 - USE/ADVANTAGE - E.g. for measuring trace quantities of toxic gases. Sensor and input aperture are suitable for large scale manufacture with high reproducibility and low temp. coefficient.
- OPD - 1993-06-14
- CT - No-SR.Pub;1.Jnl.Ref;DE2855012 cat. A;DE3724040 cat. A;EP0016423 cat. A;EP0020938 cat. A;EP0405435 cat. A;EP0461449 cat. A
- DS - DE ES FR GB IT NL
- AN - 1995-023769 [22]

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)